

PCT/EP 03 / 045 86

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 08 NOV 2004
10/512080

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 12 JUN 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 01 754.2

Anmeldetag: 18. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, Marl, Westf/DE

Bezeichnung: Nanofüllstoff, Herstellung und Verwendung

Priorität: 15.05.2002 102 21 872.2

IPC: C 08 K, B 82 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Nanofüllstoff, Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft einen Nanofüllstoff sowie dessen Verwendung in organischen und/oder anorganischen Matrixmaterialien und die daraus resultierende Matrix.

5

Füllstoffe haben seit vielen Jahren eine hohe Bedeutung in der Kunststoffindustrie. Grundsätzlich versteht man darunter Zusätze in fester Form, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur von der Kunststoff-Matrix unterscheiden. Meist handelt es sich dabei um anorganische, seltener um organische Materialien. Inaktive oder Extenderfüllstoffe erhöhen die Menge und erniedrigen den Preis, während aktive Füllstoffe bestimmte mechanische oder physikalische Eigenschaften gezielt verbessern. Die Wirkung aktiver Füllstoffe kann verschiedene Ursachen haben, wie das Eingehen einer chemischen Bindung (z.B. Vernetzung durch Ruß in Elastomeren) oder Beanspruchung eines bestimmten Volumens und Störung der konformativen Lage einer Polymermatrix sowie die

15 Immobilisierung benachbarter Molekülgruppen und eine eventuelle Orientierung des Polymermaterials (Gächter/Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag München/Wien, 1979).

20

Gängige Füllstoffe haben Größen im μm -Bereich (Mikrometer-Bereich), nur einige wenige, wie z.B. Nano-Glaspartikel und Nanowhisker, liegen darunter und haben einen Durchmesser von 250 nm (Nanometer) bzw. 350 nm (Saechtling, Kunststoffaschenbuch, 28. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, 2001). In der Literatur findet man zwar mit einer Primärpartikelgröße von 7 bis 20 nm das unter dem Namen Aerosil® von der Degussa AG vermarktete amorphe Siliziumdioxid, dessen Primärteilchen jedoch nicht isoliert vorliegen, sondern es bilden sich

25 Aggregate und aus diesen wiederum größere Agglomerate (Produktinformation Degussa-Hüls, PT 155.0/1/01/.2000).

30

Nanoskalige Füllstoffe oder Nanofüllstoffe mit Primärpartikel von ca. 50 nm und darunter (Polymer News 24 (1999), 331-341) sind insbesondere in den in jüngster Zeit verschiedentlich auf dem Markt erschienenen (organisch/anorganischen) Nanocomposites enthalten. Aufgrund der geringen Partikelgröße des Füllstoffes und der extrem hohen Oberflächen bilden sich besondere mechanische Eigenschaften aus, die entsprechende

Nanocomposites somit hoch belastbar machen. So wendet beispielsweise die Natur in Knochen-, Sehnen- und Zahnmaterial solche Nanofüllstoffe an.

Aufgrund dieser besonderen mechanischen Eigenschaften werden organisch/anorganische
5 Nanocomposites zunehmend wichtiger.

Die in der Literatur bekannt gewordenen polyedrischen oligomeren Silasesquioxane besitzen zwar ebenfalls Primärteilchengrößen von 1 bis 3 nm (Produktinformation Hybrid Plastics 2000, www.hybridplastics.com), diese liegen jedoch im festen Zustand nicht vor, sondern es
10 bilden sich generell die weitaus größeren Agglomerate. Sogar in gelöstem Zustand sollen Aggregate von etwa 30 bis 50 nm Größe vorliegen. Mit Mikronisiereinrichtungen, wie z.B. mit einer Strahlmühle bzw. Jetmill, kann man die im festen Zustand auftretenden Agglomerate zwar vermahlen, die daraus resultierende Teilchengröße ist jedoch nach wie vor im μm -Bereich und es liegen keine nanoskaligen Teilchen vor. Dieser Sachverhalt hat
15 insbesondere physikalische Gründe. Keine Mahleinrichtung kann deutlich unter 1 μm vermahlen, da ab einem gewissen Feinheitsgrad die Zerteilungs- und Rekombinationsgeschwindigkeit der Teilchen im Gleichgewicht sind.

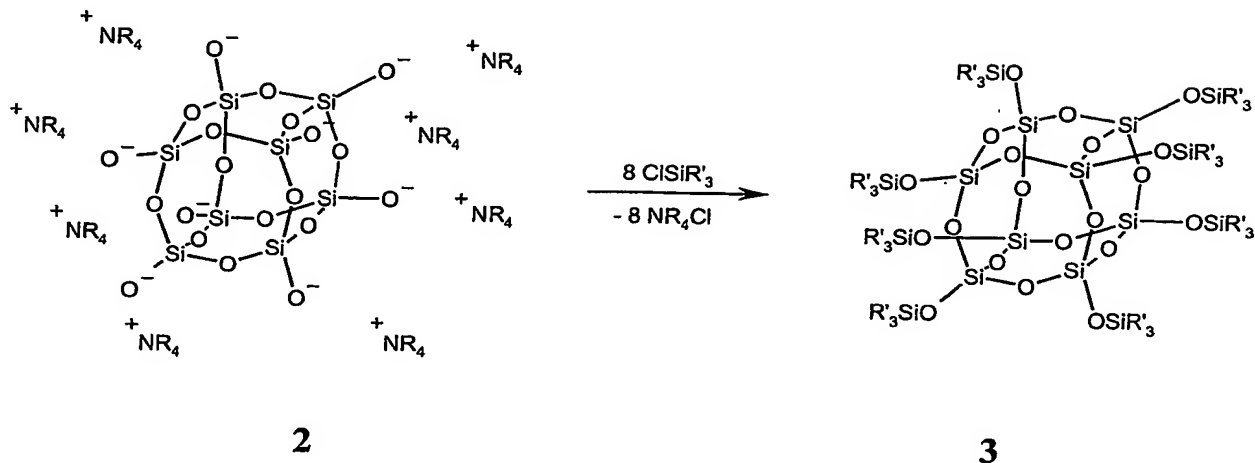
Die Aufgabe war, eine Synthese für Nanofüllstoffe mit Primärpartikelgrößen kleiner 20 nm
20 (Nanometer) zu entwickeln, wobei die Besonderheit sein sollte, dass diese Primärteilchengröße in einer Polymermatrix beibehalten bzw. die Bildung von Aggregaten und Agglomeraten verhindert werden sollte.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe dadurch gelöst werden, dass als Nanofüllstoffe
25 polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster dienen, die maximal zwei, vorzugsweise nur eine reaktionsfähige Stelle besitzen, die mit einer Matrix zur Reaktion gebracht werden können und die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster somit in molekularer Struktur mit einer Partikelgröße von kleiner 20 nm vorliegen.

30 Unter polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustern werden vorzugsweise die beiden Verbindungsklassen der Silasesquioxane und der Sphärosilikate verstanden.

- Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeinen Formel $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$ besitzen, wobei $n \geq 4$ und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. **102** (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller RSiY_3 -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Der Einsatz von Silasesquioxanen der Formel $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z.B. $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ oder auch $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ und $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. **82** (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.
- Oligomere Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die oligomeren Silasesquioxane. Auch sie besitzen eine „käfigartige“ Struktur. Im Unterschied zu den Silasesquioxanen, bedingt durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist. Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. **384** (1971), 43-52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. **63** (1992), 131-8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. Chem. **20** (1997), 137-141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise das Sphärosilikat mit der Struktur 3 aus der Silikat-Vorstufe der Struktur 2 synthetisiert werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ mit Cholinsilikat bzw. durch die Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States,

August 26-30, 2001, MTL-018).

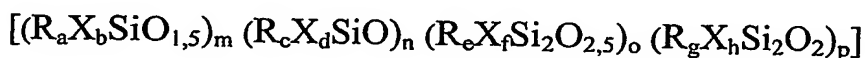


Sowohl die Silasesquioxane als auch die Sphärosilikate sind bei Temperaturen bis zu mehreren hundert Grad Celsius thermisch stabil.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Nanofüllstoff, vorzugsweise für Matrixmaterialien, gemäß Anspruch 1, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass der Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 20 nm und funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel

15



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g, f = 0-3; h = 1-4;

20 $m \cdot b + n \cdot d + o \cdot f + p \cdot h \leq 4$; $m+n+o+p \geq 4$; $a+b = 1$; $c+d = 2$; $e+f = 3$ und $g+h = 4$;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

25

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-,

Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal vier Substituenten bzw. Gruppen vom Typ X vorhanden sind.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Matrix die einen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen durch eine chemische Reaktion kovalent an das Matrixmaterial gebundenen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Matrix, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der erfindungsgemäße Nanofüllstoff in ein Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, eingemischt und durch eine chemische Reaktion kovalente Bindung zwischen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff und Matrixmaterial gebildet wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes zur Herstellung von Kunststoffen, Dichtungsmassen, Lacken, Druckfarben, Klebstoffen, Keramiken, mineralischen Baustoffen, Beton, Mörtel, Putz und Beschichtungen von Keramiken und Kunststoffen.

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff besitzt pro Molekül bzw. Clustereinheit maximal vier, vorzugsweise zwei, bevorzugt nur eine reaktionsfähige Gruppe, die mit einem Matrixmaterial zur Reaktion gebracht werden kann. Dadurch wird der Nanofüllstoff, also das Füllstoffmolekül kovalent an das Matrixmaterial angebunden, und liegt somit als nicht agglomerierter bzw. nicht aggregierter Nanofüllstoff vor. Die reaktionsfähige Gruppe kann vorzugsweise eine Amino-, Hydroxy-, Carboxy-, Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl- oder vinyllische Gruppe darstellen.

Für die Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff und der Matrix kommen verschiedene chemische Reaktionen bzw. Reaktionsmechanismen in Frage, wie z.B.

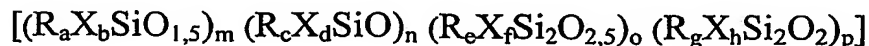
- Veresterung (Hydroxy-Gruppe plus Carbonsäure- bzw. Carbonsäurederivatgruppe),
- Hydrosilylierungsreaktion (Addition einer SiH-Gruppe an Alkane oder Alkene),
- Urethanbildung (Hydroxy-Gruppe plus Isocyanatgruppe),
- Harnstoffbildung (Amingruppe plus Isocyanatgruppe),
- 5 • Aminoalkoholbildung (Epoxygruppe plus Aminogruppe),
- Bildung von Hydroxyethern (Epoxygruppe plus Alkohol) oder
- Copolymerisation oder Pfropfung über die Doppelbindung.

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff hat den Vorteil, dass man Werkstoffe basierend auf einem oder mehreren organischen Matrixmaterialien mit erhöhter mechanischer Stabilität und mechanischer Festigkeit, verbesserter Lösungsmittelbeständigkeit, verbessertem Absperrverhalten, erhöhter Adhäsion, höherer Temperaturbeständigkeit, geringerer elektrischer Leitfähigkeit sowie mit erhöhter Abrieb- und Kratzfestigkeit der Matrixoberfläche erhalten kann. Zudem lässt sich die Elastizität der anorganischen

15 Werkstoffe durch die Verwendung von chemischen Verbindungen, die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, steigern. Im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Nanofüllstoffen kann über die Substituenten dieser polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten das Verhalten des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffs gesteuert und damit auch die Eigenschaften der daraus

20 resultierenden Matrix beeinflusst werden.

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff zeichnet sich dadurch aus, dass dieser Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 20 nm und funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g, f = 0-3; h = 1-4;

30 m·b + n·d + o·f + p·h ≤ 4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4;

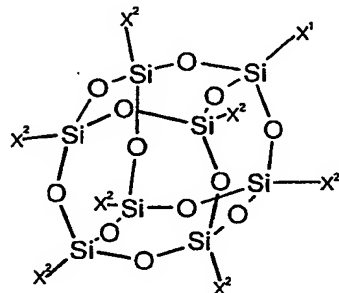
R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert

sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

$X =$ Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R ,

wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal vier Substituenten vom Typ X vorhanden sind.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Nanofüllstoff eine funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit aufweist, die auf der Struktur 1

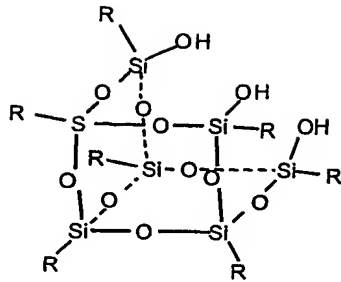


1

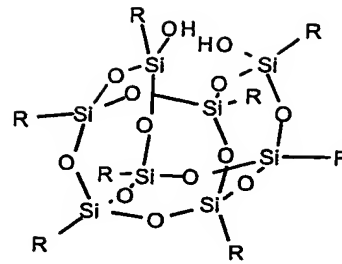
basiert,

mit $X^1 =$ Substituent vom Typ X oder vom Typ $-O-SiX_3$, $X^2 =$ Substituent vom Typ X vom Typ $-O-SiX_3$, vom Typ $-O-SiX_2R$, vom Typ R , vom Typ $-O-SiXR_2$ oder vom Typ $-O-SiR_3$, mit der Maßgabe, dass maximal vier Gruppen vom Typ X pro Clustereinheit vorhanden sind.

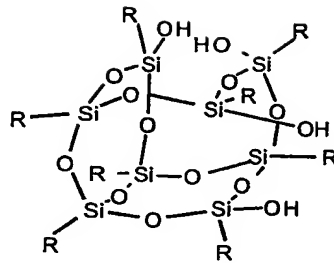
Bevorzugt sind Nanofüllstoffe, die auf funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten der Struktur 4, 5 oder 6 basieren,



4



5

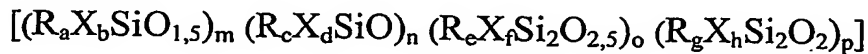


6

mit:

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, wobei erfindungsgemäß die erhaltene Silizium-Sauerstoffclustereinheit maximal vier Hydroxy-Gruppen oder andere reaktive Gruppen aufweisen darf.

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff weist besonders bevorzugt funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g = 0-3; f = 0-2; h = 1-2;

$m \cdot b + n \cdot d + o \cdot f + p \cdot h \leq 2$; $m+n+o+p \geq 4$; $a+b = 1$; $c+d = 2$; $e+f = 3$ und $g+h = 4$;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-,

Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal zwei Substituenten vom Typ X vorhanden sind, auf.

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe von kleiner 10 nm, bevorzugt kleiner 6 nm auf. Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff kann mit einer Matrix oder einem Matrixmaterial zumindest eine chemische Bindung eingehen. Weist die Clustereinheit des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes zwei Substituenten bzw. Gruppen vom Typ X auf, so können diese gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind die Substituenten bzw. Gruppen vom Typ X unterschiedlich. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Gruppen vom Typ X können unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten ausgenutzt werden oder die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe können gezielt zwischen zwei Komponenten eines Matrixmaterials eingebracht werden, die jeweils Gruppen aufweisen, die jeweils nur mit einer der unterschiedlichen Gruppen vom Typ X des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes eine Bindung ausbilden. Besteht das Matrixmaterial beispielsweise aus einem Blend von zwei verschiedenen Polymeren (Typ A und Typ B), so kann der erfindungsgemäße Nanofüllstoff spezifisch mit einer seiner Gruppen vom Typ X mit dem Polymer vom Typ A und mit der anderen Gruppe vom Typ X mit dem Polymer vom Typ B reagieren.

Die Substituenten vom Typ X der funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten weisen bevorzugt Doppelbindungen, also vinylische Gruppen, Isocyanatgruppen, blockierte Isocyanatgruppen, Amino-, insbesondere eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, Acrylat-, Methacrylat-, Carboxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl-, Hydroxy- und/oder Epoxygruppenreste auf.

Die Funktionalisierung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes geschieht über die Substituenten vom Typ X. Für bestimmte Anwendungsgebiete, wie z.B. bei Lacken, können Nanofüllstoffe mit blockierten bzw. verkappten Isocyanatgruppen eingesetzt werden. Bei dem erfindungsgemäßen

5 Nanofüllstoff kann diese Funktionalität durch die Wahl der Substituenten vom Typ X gesteuert werden. Für das Anwendungsgebiet der Lacke können bevorzugt erfindungsgemäße Nanofüllstoffe, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mit blockierten bzw. verkappten Isocyanatgruppen als Substituenten vom Typ X aufweisen, eingesetzt werden. Die Herstellung dieses erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes kann, z.B. über eine Ringbildung, wobei zwei Isocyanatmoleküle ein Uretidion bzw. drei Isocyanatmoleküle ein Isocyanurat bilden oder über eine Blockierung, z.B. mit Caprolactam, Phenolen oder Malonsäure, geschehen.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes besitzt der

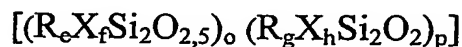
15 Nanofüllstoff pro Clustereinheit maximal einen Substituenten vom Typ X, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Nanofüllstoffs ist dieser ein Substituent vom Typ X eine Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl-, Amino-, Hydroxy-, Isocyanat-, Epoxy- oder vinylische Gruppe.

20 Aufgrund ihres molekularen Charakters besitzen die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe ein einheitliches und definiertes Molekulargewicht. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes weist dieser bevorzugt ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol, besonders bevorzugt 400 bis 2500 g/mol und ganz besonders bevorzugt 400 bis 600 g/mol auf.

25 Die Molekülgröße des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes kann erhöht werden, indem man mehrere mit jeweils zwei reaktiven Gruppen vom Typ X funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mittels Kondensation, z.B. über einen Spacer und/oder den funktionellen Gruppen der Substituenten vom Typ X, verbindet. Des weiteren

30 kann man eine Vergrößerung des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes durch eine Homo- oder Copolymerisation erreichen.

Bei den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten kann es sich insbesondere um die Verbindungsklasse der Sphärosilikate gemäß der Formel



5

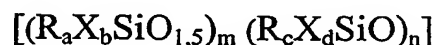
mit:

$e, g = 0-3; f = 0-2; h = 1-2; o+p \geq 4; e+f = 3; g+h = 4;$

und der Maßgabe, dass die Sphärosilikate maximal zwei Gruppen bzw. Substituenten vom Typ X aufweisen, handeln. Bevorzugt stellt somit die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit eine funktionalisierte oligomere Sphärosilikat-einheit dar.

Bevorzugt handelt es sich bei den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-clustereinheiten jedoch um die Verbindungsklasse der Silasesquioxane gemäß der Formel

15

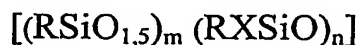


mit:

$a, b, c = 0-1; d = 1-2; m+n \geq 4; a+b = 1; c+d = 2$

20 und der Maßgabe, dass die Silasesquioxane maximal zwei Gruppen bzw. Substituenten vom Typ X aufweisen. Vorzugsweise ist somit die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit eine funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheit.

Die Substituenten vom Typ R der Silasesquioxaneinheiten können alle identisch sein, daraus
25 ergibt sich eine sogenannte funktionalisierte homoleptische Struktur gemäß



mit:

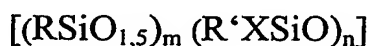
30 $m + n = z$ und $z \geq 4$, wobei z die Anzahl der Siliziumatome in der Gerüststruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit entspricht;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

wobei die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind, wobei wiederum maximal zwei Substituenten bzw. Gruppen vom Typ **X** in der Silasesquioxaneinheit vorhanden sein dürfen.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes können mindestens zwei der Substituenten vom Typ **R** verschieden sein, man spricht dann von einer funktionalisierten heteroleptischen Struktur des Nanofüllstoffs gemäß



20 mit:

$m + n = z$ und $z \geq 4$, wobei z die Anzahl der Siliziumatome in der Gerüststruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit entspricht,

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X**

aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, wobei wiederum maximal zwei Substituenten bzw. Gruppen vom Typ X in der Silasesquioxaneinheit vorhanden sein dürfen.

5

Die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe, die funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten aufweisen, können durch die Umsetzung von Silasesquioxanen mit freien Hydroxygruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Struktur Y_3Si-X^3 , $Y_2SiX^3X^4$ und $YSiX^3X^4X^5$ erhalten werden, wobei der Substituent Y eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Substituenten X^3 , X^4 und X^5 vom Typ X oder R sind und gleich oder unterschiedlich sind, mit X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierter Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-,
15 Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R und R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, mit der Maßgabe, dass
20 pro erhaltener Silasesquioxaneinheit maximal ein oder zwei Substituenten vom Typ X pro Clustereinheit vorhanden sind.

Es kann ganz besonders vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Nanofüllstoff pro Clustereinheit maximal einen Substituenten vom Typ X bzw. eine Gruppe vom Typ X
25 aufweist. Insbesondere kann auf diese Weise verhindert werden, dass es zu Vernetzungen zwischen den Nanofüllstoffen oder den Nanofüllstoffen und den Matrixmaterialien kommt.

Mittels der erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe sind Matrizen zugänglich, die in der Art noch nicht erhältlich waren. Eine erfindungsgemäße Matrix zeichnet sich allgemein dadurch aus,
30 dass sie den erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Matrix einen durch eine chemische Reaktion kovalent an das organische und/oder anorganische Matrixmaterial gebundenen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff auf. Die

Matrix weist bevorzugt von 0,05 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 50 Gew.-% des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes, besonders bevorzugt von 0,2 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes auf. Bevorzugt kann auch eine Matrix sein, die eine Kombination von verschiedenen
5 Nanofüllstoffen, die zumindest einen erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist, enthält. Das Matrixmaterial weist bei der Verwendung von einer Kombination von Nanofüllstoffen eine Zusatzmenge an dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff bezogen auf das Matrixmaterial bevorzugt von 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 12 Gew.-% auf. Es ist aber auch möglich, dass die Oberfläche einer Matrix ausschließlich den erfindungsgemäßen Nanofüllstoff aufweist.

Die erfindungsgemäße Matrix kann organische und/oder anorganische Matrixmaterialien aufweisen. Als anorganisches Matrixmaterial weist die erfindungsgemäße Matrix bevorzugt mineralische Baustoffe und/oder anorganische Sintermassen auf. Die erfindungsgemäße
15 Matrix kann als organische Matrixmaterial ein Elastomer, thermo- oder duroplastischen Kunststoff aufweisen. Besonders bevorzugt weist diese Matrix als organisches Matrixmaterial, einen Kunststoff oder ein Polymeres auf, das aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylat-Copolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen,
20 Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxdharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz oder Kautschuk ausgewählt ist.

Eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Matrix weist eine organische
25 Matrix auf ausgewählt aus Polyestern, Polyamiden, Copolyamiden, Polyetheramiden, Polyurethansystemen, Kohlenwasserstoffharzen, Polyamidharzen, Alkydharzen, Maleinat-harzen, Polyacrylaten, Harnstoffharzen, Polyterpenharzen, Keton-Aldehydharzen, Epoxid-harzen, Phenolharzen, Polyesterharzen und Cellulosederivaten, Harze auf Kolophoniumbasis, Schellack und Dammar sowie alle von vorgenannten Harzen abgeleiteten Derivaten. Diese
30 Matrix eignet sich bevorzugt für die Herstellung von Lack- und Druckfarbensystemen, besonders bevorzugt jedoch für die Herstellung von Pulverlacken.

Der Einsatz von erfindungsgemäßen Nanofüllstoffen, die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, bei organischen Matrixmaterialien hat nicht nur eine Erhöhung der mechanischen Stabilität und Festigkeit der daraus resultierenden Werkstoffe zur Folge, sondern auch eine Erhöhung der thermischen Stabilität und eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Zudem läßt sich die Elastizität von anorganischen Werkstoffen durch die Verwendung von chemischen Verbindungen mit funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten als Nanofüllstoffe steigern. Im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Nanofüllstoffen kann über die Substituenten der funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten das Verhalten des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes gesteuert und damit auch die Eigenschaften des daraus resultierenden Werkstoffes beeinflußt werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes lassen sich somit gezielt voreinstellen. Die Polarität des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes kann über die Substituenten vom Typ R und Typ X an den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten eingestellt werden. Über die unterschiedliche Struktur und Polarität dieser Substituenten kann gesteuert werden, ob die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mehr anorganischen oder mehr organischen Charakter aufweisen. Die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe können je nach Struktur thermisch sehr stabil sein. Durch die Käfigstruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten sind nur wenige funktionelle Gruppen zur Anbindung der Nanofüllstoffmoleküle notwendig, da mit einer funktionalisierten Gruppe ein gesamter „Käfig“ angebunden werden kann.

In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Matrix bildet der erfindungsgemäße Nanofüllstoff bevorzugt lediglich eine kovalente Bindung zu dem Matrixmaterial aus. Hierfür müssen die reaktiven Substituenten vom Typ X des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes und die reaktiven funktionellen Gruppen des Matrixmaterial aufeinander abgestimmt sein. So kann sowohl das Matrixmaterial als auch der erfindungsgemäße Nanofüllstoff Doppelbindungen, Hydroxy-, Carboxy-, Amino-, Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- oder Alkoxysilylalkylgruppen enthalten. Durch Strahlung, Temperatur, Feuchtigkeitszugabe oder durch Zugabe eines Initiators wird die Reaktion zwischen dem Matrixmaterial und dem erfindungsgemäßen

Nanofüllstoff eingeleitet, so dass es zur Ausbildung einer kovalenten Bindungen kommt. Als Strahlung kann hierfür Elektronen-, UV- oder Mikrowellenstrahlung verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Matrix, insbesondere organische Matrixmaterialien, wird vorzugsweise mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der erfindungsgemäße Nanofüllstoff in ein Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, eingemischt wird und durch chemische Reaktion zumindest eine kovalente Bindung zwischen Nanofüllstoff und Matrixmaterial gebildet wird. Die kovalente Bindung kann beispielsweise durch eine der nachfolgend beschriebenen chemischen Reaktionen gebildet werden, wie z.B.

- Veresterung (Hydroxy-Gruppe plus Carbonsäure- bzw. Carbonsäurederivatgruppe),
- Hydrosilylierungsreaktion (Addition einer SiH-Gruppe an Alkane oder Alkene),
- Urethanbildung (Hydroxy-Gruppe plus Isocyanatgruppe),
- Harnstoffbildung (Amingruppe plus Isocyanatgruppe),
- Aminoalkoholbildung (Epoxygruppe plus Aminogruppe),
- Bildung von Hydroxyethern (Epoxygruppe plus Alkohol) oder
- Copolymerisation oder Pfropfung über die Doppelbindung.

Das Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, kann sowohl als Schmelze als auch als Lösung vorliegen. Als Lösemittel für polymere Matrixmaterialien sind insbesondere organische Lösemittelsysteme, wie Aliphaten, Aromaten, Cycloaliphaten, Ketoverbindungen, Ether und Ester, einsetzbar. Die vorgenannten Lösemittel können sowohl substituiert wie auch unsubstituiert sein. Üblicherweise verwendet man zum Einmischen der Nanofüllstoffe Rühr- und Mischeinrichtungen aller Art. Es kann ganz besonders vorteilhaft sein, wenn der Nanofüllstoff vor dem Einmischen in das Matrixmaterial ebenfalls in einem Lösemittel gelöst wird. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Verteilung der Nanofüllstoffe im Matrixmaterial erreicht. Besonders bevorzugt ist ein organisches Lösemittelsystem, in dem sowohl das Matrixmaterial als auch der Nanofüllstoff löslich ist.

Wie gesagt ist auch die Umsetzung mit einem geschmolzenem Matrixmaterial möglich. In diesem Fall erfolgt das Einmischen des Nanofüllstoffes dadurch, dass der Nanofüllstoff durch mechanische Beanspruchung in Masse einer Polymerschmelze zugegeben und so mit der

Polymermatrix umgesetzt wird. Als Apparaturen kommen insbesondere in Frage Extruder, Kneteinrichtungen und Mischer. In diesen Apparaturen kommt es durch die mechanische Beanspruchung zumindest zu einem teilweisen Anschmelzen des Matrixmaterials, so dass der Nanofüllstoff in diesen flüssigen Teilen des Matrixmaterials eingemischt werden kann.

5

Die erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe können insbesondere zur Herstellung von Kunststoffen, Dichtungsmassen, Lacken, Druckfarben, Klebstoffen, Keramiken, mineralischen Baustoffen, Beton, Mörtel, Putz und Beschichtungen von Keramiken und Kunststoffen verwendet werden.

Insbesondere kann der erfindungsgemäße Nanofüllstoff für eine anorganische Matrix zur Herstellung von Keramiken, Beton, Mörtel, Putz und/oder mineralischen Baustoffen verwendet werden. Ebenso ist der erfindungsgemäße Nanofüllstoff zur Herstellung von Kunststoffen, Lacken, Farben, wie z.B. Druckfarben, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Gießmassen, Spachtelmassen, Streichmassen, Schaumstoffen und Beschichtungen, die sowohl mit organischen als auch anorganischen bzw. metallischen Werkstoffen verwendet werden können, geeignet.

Beim Einbringen des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes mit Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- oder Alkoxysilylalkylgruppen funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten in mineralischen Stoffe, wie z.B. in Putze, weist der erfindungsgemäße Nanofüllstoff vorzugsweise eine zur Haftung zu mineralischen Stoffen befähigte Gruppe auf, die z.B. mit den Hydroxy-Gruppen des mineralischen Stoffes reagieren kann.

25

Diese besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffes mit Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- sowie Alkoxysilylalkylgruppen funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten kann als Nanofüllstoff für die Beschichtung von mineralischen Baustoffen verwendet werden. Dieser Nanofüllstoff reagiert mit den Hydroxy-Gruppen des Baustoffes und man erhält somit eine gute Haftung der Beschichtung am Baustoff. Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff kann auch für Beschichtungen von Keramiken verwendet werden.

30

Bevorzugt mit dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff modifizierte Polymere sind Hydroxy- und Carboxygruppen, primäre oder sekundäre Amingruppen aufweisende Polymere sowie Kautschuke und alle Arten von Polymeren mit Doppelbindungen.

- 5 Entsprechend enthält der erfindungsgemäße Nanofüllstoff mindestens eine Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl-Gruppe oder eine vinylische Doppelbindung.

Es ist aber auch möglich, umgekehrt zu verfahren. Das bedeutet, das Polymere enthält Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkylgruppen oder vinylische Doppelbindungen, während der erfindungsgemäße Nanofüllstoff mindestens eine Hydroxy-, Carboxy-, primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Doppelbindung enthält.

- 15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken:

Beispiel 1: Herstellung der Vorstufe einiger erfindungsgemäßen Nanofüllstoffe

20 1.1 Synthese von $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus Isobutyltrimethoxysilan

Zu einer Lösung von 446 g (2,5 mol) Isobutyltrimethoxysilan $((\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$, DYNASYLAN® IBTMO, Degussa AG) in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6,4 g (0,11 mol) KOH in 200 ml H_2O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30 °C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und bei 70 °C im
25 Vakuum getrocknet. Das Produkt $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ wird in einer Ausbeute von 262 g (96 %) erhalten.

1.2 Synthese von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ aus $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Bei einer Temperatur von 55 °C werden 55 g (63 mmol) $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ in 500 ml eines
30 Aceton-Methanol-Gemisches (Volumenverhältnis 84:16) gegeben, welches 5,0 ml (278 mmol) H_2O und 10,0 g (437 mmol) LiOH enthält. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 18 h bei 55 °C gerührt und danach zu 500 ml 1n Salzsäure gegeben. Nach 5 Minuten Rühren

wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml CH_3OH gewaschen. Nach Trocknen an Luft werden 54,8 g (96 %) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ erhalten.

Beispiel 2: Herstellung erfindungsgemäßer Nanofüllstoffe

5

2.1. Synthese von (3-Methacryloxypropyl)(Isobutyl) $_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Zu einer Lösung von 50 g (63 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (Herstellung in Beispiel 1 beschrieben) in 50 ml THF werden bei 20 °C 16 g (64,4 mmol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® MEMO, Degussa AG) gegeben. Nach Zugabe von 2,5 ml einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (35 Gew.-%) wird über Nacht gerührt. Nach Entfernen von ca. 15 ml THF resultiert eine weiße Suspension. Durch Zugabe von 250 ml Methanol erfolgt die weitere Ausfällung des Produkts. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 38 g (3-Methacryloxypropyl)(Isobutyl) $_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (70 % Ausbeute) als weißes Pulver, das als Nanofüllstoff eingesetzt werden kann.

2.2 Synthese von (3-Aminopropyl)(Isobutyl) $_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und 3-Aminopropyltriethoxysilan

20 Zu einer Lösung von 20 g (25,3 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (Herstellung in Beispiel 1 beschrieben) in 20 ml THF werden bei 20 °C 4,67 g (26 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan (DYNASYLAN® AMEO, Degussa AG) gegeben. Anschließend wird über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin innerhalb von 3 Minuten mit 100 ml Methanol versetzt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Niederschlags mit Methanol sowie anschließendem
25 Trocknen des Niederschlags werden 17 g (3-Aminopropyl)(Isobutyl) $_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (77 % Ausbeute) als weißes Pulver erhalten, das als Nanofüllstoff eingesetzt werden kann.

2.3 Synthese von (3-Glycidoxypropyl)(Isobutyl) $_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ aus $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ und (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan

30 Zu einer Lösung von 50 g (63 mmol) $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (Herstellung in Beispiel 1 beschrieben) in 50 ml THF werden bei 20 °C 15,2 g (64,3 mmol) (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan (DYNASYLAN® GLYMO, Degussa AG) gegeben. Nach Zugabe von

2,5 einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (35 Gew.-%) wird über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen von ca. 15 ml THF resultiert eine weiße Suspension. Durch langsame Zugabe von 250 ml Methanol innerhalb von 30 Minuten erfolgt die weitere Ausfällung des Produkts. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit
5 Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 46 g (3-Glycidoxypropyl)(Isobutyl)₇Si₈O₁₂ (78 % Ausbeute) als weißes Pulver, das als Nanofüllstoff eingesetzt werden kann.

Beispiel 3: Herstellung einer erfindungsgemäßen Matrix, Prüfung und Eigenschaften

3.1 Erfindungsgemäßer Nanofüllstoff in einer Polyamid 12- bzw. Polybutylen-terephthalat-Matrix

3.1.1 Herstellung

15 Sowohl Polyamid 12 (VESTAMID® L 1700, Degussa AG) als auch Polybutylenterephthalat (VESTODUR® 1000, Degussa AG) wird zunächst mit dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff (hergestellt gemäß Beispiele 2.2 bzw. 2.3) in einer handelsüblichen Mischtrommel vorgemischt, danach wird diese Mischung auf einem Laborextruder der Fa. DSM in einer Menge von 100 g bei einer Temperatur von 235 °C vorcompoundiert. Die Zusatzmenge an
20 dem erfindungsgemäßen Nanofüllstoff liegt hierbei zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-% bezogen auf die Matrix. Nach dem Schneiden der Stränge wird dieses Granulat – gegebenenfalls mit weiterem unmodifizierten Matrixmaterial, um auf diese Weise den Anteil an Nanofüllstoff von kleiner 10 Gew.-% in dem Matrixmaterial zu erhalten - in einem Mini-Doppelschneckenextruder der Fa. Haake (Rheomex R 302) in einer Menge von insgesamt
25 2000 g ein zweites Mal extrudiert. Anschließend werden durch Spritzgießen bei einer Temperatur von 240 °C auf einer Apparatur der Fa. Dr. Boy (Typ 22M) Probekörper gespritzt.

3.1.2 Eigenschaften

Versuch	Nanofüllstoff hergestellt gemäß Beispiel ...	Zusatzmenge an Nanofüllstoff (Gew.-%)	Erfindungsgemäß	Nicht erfindungsgemäß	Zugmodul (N/mm ²) gemäß DIN ISO R 527	Vicat-Erweichungstemperatur 50 °C/h 50N (°C) gemäß DIN ISO 306
Polyamid 12						
3.1.1	2.2	3	X		2800	150
3.1.2	2.3	10	X		4700	165
3.1.3		-		X	1400	140
Polybutylenterephthalat						
3.1.4	2.3	2	X		3700	185
3.1.5	2.3	12	X		4500	190
3.1.6		-		X	2600	180

Es zeigt sich, dass durch Verwendung des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffs der Zugmodul erhöht, sowie die Erweichungstemperatur bzw. Wärmebeständigkeit deutlich verbessert werden können.

3.2 Erfindungsgemäßer Nanofüllstoff in einer Copolyester-Matrix

3.2.1 Herstellung

- 10 Die Copolyester DYNAPOL[®] S 1510, Degussa AG bzw. DYNACOLL[®] 7360, Degussa AG werden in einem ölbeheizten Laborknetter der Fa. Meili bei einer Temperatur von 220°C (DYNAPOL[®]) bzw. 130°C (DYNACOLL[®]) unter Stickstoffatmosphäre zu den entsprechenden Mischungen compoundiert. Bei DYNACOLL[®] erfolgt die Herstellung unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

15

3.2.2 Prüfung

Abbindezeit

Zur Messung der Abbindezeit wird die erfindungsgemäße bzw. nicht erfindungsgemäße

Matrix aus der 200 °C (DYNAPOL®) bzw. 120°C (DYNACOLL®) heißen Schmelze auf einen Holzquader von 25 x 25 mm dünn aufgetragen. und sofort anschließend mit einem zweiten Holzquader der gleichen Grundfläche gefügt bzw. zum Verkleben gebracht. Die Abbindezeit gibt an, wie lange sich die Holzstückchen mittels kräftigem Fingerdruck noch gegeneinander verschieben lassen. Je geringer die Zeitspanne ist, desto günstiger ist das Abbindeverhalten des Schmelzklebstoffs. Die Ergebnisse sind in der Tabelle in 3.2.3 dargestellt.

Verklebungsversuche

Erfindungsgemäße bzw. nicht erfindungsgemäße Matrix werden nach ihrer Herstellung bei einer Temperatur von 200 °C (DYNAPOL®) bzw. 120 °C (DYNACOLL®) auf einem Edelstahlprüfkörper appliziert. Dieser wird innerhalb von 0,5 Minuten auf einer Fläche von 4 cm² mit einem weiteren Edelstahlprüfkörper einfach überlappend zusammengefügt und 5 Minuten mit einem Gewicht von 2 kg aneinander gepresst. Anschließend lagert man das Verklebungsmuster 14 Tage bei 23 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und führt dann eine Zugprüfung und eine Wärmestandfestigkeit durch. Die Ergebnisse sind in der Tabelle in 3.2.3 dargestellt.

Eigenschaften

Versuch	Nanofüllstoff hergestellt gemäß Beispiel ...	Zusatzmenge an Nanofüllstoff (Gew.-%)	Erfindungsgemäß	Nicht erfindungsgemäß	Abbindezeit (s)	Wärmestandfestigkeit (°C) nach 68 WPS	Zugscherfestigkeit (N/mm ²) gemäß DIN 53 283
Copolyester DYNAPOL®							
3.2.1	2.3	6	X		n.b.*	144	1,8
3.2.2		-		X	n.b.*	127	1,4
Copolyester DYNACOLL® + 6,6 Gew.-% 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI)							
3.2.3	2.2	5	X		8	253	3,0
3.2.4		-		X	18	206	2,3

20 * nicht bestimmt

Es zeigt sich, dass durch Verwendung des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffs sich die Abbindezeit verkürzt, sowie die Zugscherfestigkeit und Wärmestandfestigkeit deutlich verbessert werden können.

5 3.3 Erfindungsgemäßer Nanofüllstoff in einer Polymethylmethacrylat-Matrix

3.3.1 Herstellung

Der erfindungsgemäße Nanofüllstoff (hergestellt gemäß Beispiel 2.1) kann in Polymere, wie z.B. Polyolefinen, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten (PMMA), durch Copolymerisation oder durch nachträgliches Aufpfropfen („Grafting“) eingebaut werden. So wird sowohl reines Methylmethacrylat (MMA) als auch MMA mit gelöstem Nanofüllstoff (hergestellt gemäß Beispiel 2.1) - mit 0,2 Gew.-% Benzoylperoxid bei einer Temperatur von 45 °C 17 Stunden im Wasserbad in einem Reagenzglas polymerisiert. Nach der Reaktion wird das Reagenzglas zerschlagen, der Probekörper isoliert und weitere 6 Stunden bei einer

15 Temperatur von 100 °C getempert.

3.3.2 Prüfung auf Kratzfestigkeit

Die Probekörper aus 3.3.1 werden bei einer Temperatur von 25 °C mit einem handelsüblichen Stahlwollekissen mit einem Stahlgewicht von 100 g belastet. Danach wird 50 Mal hin- und

20 hergerieben und im Anschluss daran die Oberfläche visuell beurteilt (Beurteilungen 1 bis 5, wobei 1 sehr gut und 5 nicht erfüllt) .

3.3.3 Eigenschaften

Versuch	Nanofüllstoff hergestellt gemäß Beispiel ...	Zusatzmenge an Nanofüllstoff (Gew.-%)	Erfindungsgemäß	Nicht erfindungsgemäß	Kratzfestigkeit (visuelle Beurteilung)
3.3.1	2.1	8	X		2
3.3.2		-		X	5

Durch Einpolymerisieren des erfindungsgemäßen Nanofüllstoffs lässt sich die Kratzfestigkeit

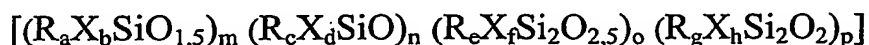
25 deutlich erhöhen.

Patentansprüche:

1. Nanofüllstoff,

dadurch gekennzeichnet,

- 5 dass der Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 20 nm und funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g, f = 0-3; h = 1-4;

 $m \cdot b + n \cdot d + o \cdot f + p \cdot h \leq 4$; $m+n+o+p \geq 4$; $a+b = 1$; $c+d = 2$; $e+f = 3$ und $g+h = 4$;

15 **R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

20 **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysilox-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

wobei die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro
25 Clustereinheit maximal vier Substituenten vom Typ **X** vorhanden sind.

2. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff eine (Partikel-)Größe kleiner 6 nm aufweist.

3. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

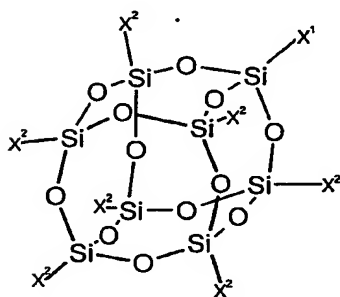
dass der Nanofüllstoff mit einer Matrix zumindest eine chemische Bindung eingeht.

4. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Clustereinheit Substituenten vom Typ **X** aufweist, die unterschiedlich sind.

5. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auf der Struktur **1**



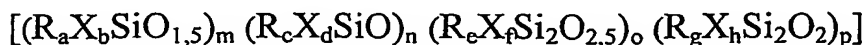
1

basiert,

mit X^1 = Substituent vom Typ **X** oder vom Typ $-\text{O}-\text{SiX}_3$, X^2 = Substituent vom Typ **X** vom Typ $-\text{O}-\text{SiX}_3$, vom Typ $-\text{O}-\text{SiX}_2\text{R}$, vom Typ **R**, vom Typ $-\text{O}-\text{SiXR}_2$ oder vom Typ $-\text{O}-\text{SiR}_3$, mit der Maßgabe, dass maximal vier Gruppen vom Typ **X** pro Clustereinheit vorhanden sind.

6. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

$a, b, c = 0-1$; $d = 1-2$; $e, g = 0-3$; $f = 0-2$; $h = 1-2$;

$m \cdot b + n \cdot d + o \cdot f + p \cdot h \leq 2$; $m+n+o+p \geq 4$; $a+b = 1$; $c+d = 2$; $e+f = 3$ und $g+h = 4$;

5 $R =$ Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

$X =$ Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

15 wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal zwei Substituenten vom Typ X vorhanden sind.

7. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

20 dass der Substituent vom Typ X eine Aminogruppe aufweist.

8. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

25 dass der Substituent vom Typ X eine Isocyanat- oder eine blockierte Isocyanatgruppe aufweist.

9. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

30 dass der Substituent vom Typ X eine Hydroxy-Gruppe aufweist.

10. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Substituent vom Typ X eine Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, oder Alkoxysilylalkyl-Gruppe aufweist.

11. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass der Substituent vom Typ X eine Epoxygruppe aufweist.

12. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Substituent vom Typ X eine vinylische Gruppe aufweist.

13. Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass der Substituent vom Typ X eine Carboxy- oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweist.

14. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol aufweist.

20

15. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit eine funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheit ist.

25

16. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Silasesquioxaneinheit eine funktionalisierte homoleptische Struktur aufweist, wobei alle Substituenten vom Typ R gleich sind.

30

17. Nanofüllstoff gemäß Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Silasesquioxaneinheit eine funktionalisierte heteroleptische Struktur aufweist, wobei mindestens zwei der Substituenten vom Typ **R** unterschiedlich sind.

18. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 15 bis 17,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheit durch eine Umsetzung von Silasesquioxaneinheiten mit freien Hydroxygruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Struktur Y_3Si-X^3 , $Y_2SiX^3X^4$ und $YSiX^3X^4X^5$ erhalten wird,

wobei der Substituent **Y** eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe,

die Substituenten X^3 , X^4 und X^5 vom Typ **X** oder **R** sind und gleich oder unterschiedlich sind, mit der Maßgabe, dass pro erhaltener Silasesquioxaneinheit maximal ein oder zwei Substituenten vom Typ **X** pro Clustereinheit vorhanden sind.

15 19. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit eine funktionalisierte oligomere Sphärosilicateinheit ist.

20 20. Nanofüllstoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19

dadurch gekennzeichnet,

dass pro Clustereinheit maximal ein Substituent vom Typ **X** vorhanden ist.

21. Matrix einen Nanofüllstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 aufweisend,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass sie einen durch eine chemische Reaktion kovalent an ein anorganisches und/oder organisches Matrixmaterial gebundenen Nanofüllstoff aufweist.

22. Matrix gemäß Anspruch 21,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass sie als anorganisches Matrixmaterial mineralische Baustoffe und/oder anorganische Sintermassen aufweist.

23. Matrix gemäß Anspruch 21 oder 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie als organisches Matrixmaterial ein Elastomer oder einen thermo- oder duroplastischen Kunststoff aufweist.

5

24. Matrix gemäß zumindest einem der Ansprüche 21 bis 23,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie als organisches Matrixmaterial einen Kunststoff bzw. ein Polymeres ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylat-Copolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxydharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz oder Kautschuk aufweist.

15

25. Matrix gemäß zumindest einem der Ansprüche 21 bis 24,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Matrix von 0,05 bis 90 Gew.-% des Nanofüllstoffes aufweist.

20

26. Verfahren zur Herstellung einer Matrix gemäß einem der Ansprüche 21 bis 25,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Nanofüllstoff in ein Matrixmaterial, welches flüssig vorliegt, eingemischt wird und durch chemische Reaktion zumindest eine kovalente Bindung zwischen Nanofüllstoff und Matrixmaterial gebildet wird.

25

27. Verfahren gemäß Anspruch 26,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Einmischen des Nanofüllstoffes durch eine mechanische Beanspruchung in Masse erfolgt.

30

28. Verfahren nach Anspruch 26,

dadurch gekennzeichnet,

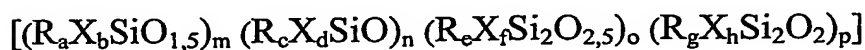
dass der Nanofüllstoff vor dem Einmischen in das Matrixmaterial in einem Lösemittel gelöst wird.

29. Verwendung eines Nanofüllstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20 zur
5 Herstellung von Kunststoffen, Dichtungsmassen, Lacken, Druckfarben, Klebstoffen, Keramiken, mineralischen Baustoffen, Beton, Mörtel, Putz und Beschichtungen von Keramiken und Kunststoffen.

4.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft einen Nanofüllstoff mit einer (Partikel-)Größe kleiner 20 nm (Nanometer) zur Verwendung in einem Matrixmaterial, die daraus resultierende Matrix, ein
 5 Verfahren zur Herstellung dieser Matrix und die Verwendung dieses Nanofüllstoffs, wobei der Nanofüllstoff funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, g, f = 0-3; h = 1-4;

$m \cdot b + n \cdot d + o \cdot f + p \cdot h \leq 4$; $m+n+o+p \geq 4$; $a+b = 1$; $c+d = 2$; $e+f = 3$ und $g+h = 4$;

15 **R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind, oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

20 **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

wobei die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten
 25 vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind und der Maßgabe, dass pro Clustereinheit maximal vier Substituenten vom Typ **X** vorhanden sind.